

Disclaimer:

The English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPI, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (***)�.
2. Texts in the figures are not translated and shown as is.

Translated: 05:11:26 JST 11/11/2008

Dictionary: Last updated 10/08/2008 / Priority:

[Document Name] Abstract

[Abstract]

[A technical problem] The thermoplastic polyester resin constituent which it not only excels in a mechanical property and endurance, but has the fabrication nature which was fully excellent is offered.

[Means for Solution] [the thermoplastic polyester resin constituent of this invention] The compound which has two or more oxazoline machines to a thermoplastic polyester resin (A) 100 weight part in the polymer (B-1) which has the carboxylic acid reactivity machine of 0.1 - 10 weight part, and/or a molecule (B-2), The carboxylic anhydride (C) of 0.01 - 5 weight part is blended, and it is characterized by things. moreover -- this invention -- starting -- being another -- thermoplasticity -- polyester resin -- a constituent -- (A) -- 100 -- weight -- a part -- and/or (B-1) (B-2) -- 0.1 - ten -- weight -- a part -- and -- (C) -- 0.01 - five -- weight -- a part -- melting -- kneading -- carrying out -- becoming . Moreover, the manufacture method of the thermoplastic polyester resin fabrication object of this invention is a method of manufacturing a forming object made from thermoplastic polyester resin, and is characterized by fabricating using the thermoplastic polyester resin constituent of this invention.

[A selection figure] Nothing

Disclaimer:

The English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPI, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (***)�.
2. Texts in the figures are not translated and shown as is.

Translated: 05:07:02 JST 11/11/2008

Dictionary: Last updated 10/08/2008 / Priority:

[Document Name] Description**[Title of the Invention] Thermoplastic polyester resin constituent****[Claim(s)]**

[Claim 1] In the thermoplastic polyester resin constituent which uses thermoplastic polyester resin as an essential ingredient The compound which has two or more oxazoline machines to a thermoplastic polyester resin (A) 100 weight part in the polymer (B-1) which has the carboxylic acid reactivity machine of 0.1 - 10 weight part, and/or a molecule (B-2), The thermoplastic polyester resin constituent which blends the carboxylic anhydride (C) of 0.01 - 5 weight part, and is characterized by things.

[Claim 2] The compound (B-2) 0.1 - 10 weight parts which have two or more oxazoline machines in the polymer (B-1) which has a thermoplastic polyester resin (A) 100 weight part and a carboxylic acid reactivity machine, and/or a molecule, And the thermoplastic polyester resin constituent which carries out melting kneading of the carboxylic anhydride (C) 0.01 - the 5 weight parts.

[Claim 3] The thermoplastic polyester resin constituent according to claim 1 or 2 whose carboxylic acid reactivity machines in said polymer (B-1) are an oxazoline machine and/or an

epoxy group.

[Claim 4] A thermoplastic polyester resin constituent given in either from Claim 1 to 3 which has the number average molecular weight of said polymer (B-1) in the range of 1000-20000.

[Claim 5] The manufacture method of the thermoplastic polyester resin fabrication object which is the method of manufacturing a forming object made from thermoplastic polyester resin, and is characterized by fabricating using the thermoplastic polyester resin constituent of a description to either from Claim 1 to 4.

[Claim 6] The manufacture method of a thermoplastic polyester resin fabrication object according to claim 5 that said fabrication is at least one sort chosen from extrusion molding, injection molding, blow molding, foaming fabrication, and silk-thread-spun fabrication.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a thermoplastic polyester resin constituent and its directions for use. Furthermore, it is related with the thermoplastic polyester resin constituent excellent in fabrication nature, and its directions for use in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] [the polyalkylene terephthalate represented with thermoplastic polyester resin especially polyethylene terephthalate (PET), and poly butylene terephthalate] Since it has the characteristic which was excellent in many, it is widely used also as a material of the fiber for industry, a film, and other forming objects, but more excellent a mechanical property, heat resistance, hydrolysis-proof nature, and fabrication nature are demanded. In

order to prevent blow molding and extrusion molding especially, generally, melting viscosity of polyester resin is too low, a draw down is intense, and it is most difficult to obtain the cast of desired form. Moreover, since melting was repeated between recovery operations when recycling use of the disposal PET is carried out, intrinsic viscosity (IV) fell, it was not suitable for silk-thread-spun fabrication any longer, and a fiber with sufficient intensity and the degree of growth was not able to be obtained. As a method of it being effective to raise a degree of polymerization and to decrease the end carboxyl group in polyester, and denaturing polyester for such the purpose in order to improve these There is a method of using the chain elongation agent which can react with the end group of polyester resin and can extend a polymer chain. For example, the method (JP,55-161823,A) of using a screw oxazoline compound, the method (JP,47-13860,B, JP,2-276820,A, JP,5-506056,A) of using a polyfunctional compound, etc. are examined.

[0003] However, by these methods, although a mechanical property, heat resistance, and hydrolysis-proof nature can be given to polyester resin to some extent, it is one side and sufficient performance cannot be given about fabrication nature. For example, by the method (JP,55-161823,A) of using the aforementioned screw oxazoline compound, it cannot say that a mechanical property and endurance are also enough, and they cannot give sufficient melting viscosity for it to be suitable for various molding methods further, and IV. moreover, [the method (JP,47-13860,B, JP,2-276820,A, JP,5-506056,A) of using the aforementioned polyfunctional compound] When too sufficient melting viscosity and IV cannot be given when a polyfunctional epoxy compound, multi-organic-functions iso cyanate, etc. are used, but it applies to extrusion molding, injection molding, and blow molding When there was a fault that a detailed foaming object uniform [since the molecular weight is not enough, when there is a fault that resin will carry out a draw down and it applies to foaming fabrication] since resin viscosity is low is not acquired and it applied to silk-thread-spun fabrication, there was a fault that the thread piece in silk thread spun happened. Moreover, if the amount of addition of those compounds is increased in order to raise melting viscosity, a constituent gels and it is known that fabrication nature will worsen remarkably. Furthermore, these polyfunctional compound vaporized in the forming step, metallic mold contamination was caused, and there were problems, such as spoiling the appearance of a cast.

[0004]

[Problem to be solved by the invention] Therefore, the issue which this invention tends to solve is offering the thermoplastic polyester resin constituent which it not only excels in a mechanical property and endurance, but has the fabrication nature which was fully excellent.

[0005]

[Means for solving problem] this invention person inquired wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved. As a result, with a carboxylic anhydride to thermoplastic polyester resin further The constituent obtained by blending the compound which has a specific basis into a specific reactant machine content polymer and/or a molecule could solve the above-mentioned technical problem, and found out that it was suitably [for the various forming methods] applicable. This invention was carried out in this way, and was completed.

[0006] [namely, the thermoplastic polyester resin constituent concerning this invention] In the thermoplastic polyester resin constituent which uses thermoplastic polyester resin as an essential ingredient The compound which has two or more oxazoline machines to a thermoplastic polyester resin (A) 100 weight part in the polymer (B-1) which has the carboxylic acid reactivity machine of 0.1 - 10 weight part, and/or a molecule (B-2), The carboxylic anhydride (C) of 0.01 - 5 weight part is blended, and it is characterized by things.

[0007] [moreover, another thermoplastic polyester resin constituent concerning this invention] thermoplasticity -- polyester resin -- (A) -- 100 -- weight -- a part -- carboxylic acid -- reactivity -- a machine -- having -- a polymer (B-1) -- and/or -- a molecule -- inside -- plurality -- oxazoline -- a machine -- having -- a compound (B-2) -- 0.1 - ten -- weight -- a part -- and -- a carboxylic anhydride -- (C) -- 0.01 - five -- weight -- a part -- melting -- kneading -- carrying out -- becoming .

[0008] Moreover, the manufacture method of the thermoplastic polyester resin fabrication object concerning this invention is a method of manufacturing a forming object made from thermoplastic polyester resin, and is characterized by fabricating using the thermoplastic polyester resin constituent of this invention.

[0009]

[Mode for carrying out the invention] This invention is explained in detail hereafter. (Constituent) [the thermoplastic polyester resin constituent concerning this invention] In the thermoplastic polyester resin constituent which uses thermoplastic polyester resin as an essential ingredient The compound which has two or more oxazoline machines to a thermoplastic polyester resin (A) 100 weight part in the polymer (B-1) which has the carboxylic acid reactivity machine of 0.1 - 10 weight part, and/or a molecule (B-2), The carboxylic anhydride (C) of 0.01 - 5 weight part is blended, and it is characterized by things.

[0010] [moreover, another thermoplastic polyester resin constituent concerning this invention] thermoplasticity -- polyester resin -- (-- A --) -- 100 -- weight -- a part -- carboxylic acid -- reactivity -- a machine -- having -- a polymer (B-1) -- and/or -- a molecule -- inside -- plurality -- oxazoline -- a machine -- having -- a compound (B-2) -- 0.1 - ten -- weight -- a part -- and -- a carboxylic anhydride -- (-- C --) -- 0.01 - five -- weight -- a part -- melting -- kneading -- carrying out -- becoming .

[0011] The resin constituent concerning these this inventions is explained first hereafter. As thermoplastic polyester resin (A) used in this invention Terephthalic acid, isophthalic acid, NAFTA range carboxylic acid, diphenyl ether dicarboxylic acid, KOHAKU acid, adipic acid, sebacic acid, cyclo HEKISAN dicarboxylic acid, The polyester which consists of acid ingredients, such as hydroxybenzoic acid, and glycol ingredients, such as ethylene glycol, trimethylene glycol, a tetramethylen glycol, a HEKISA methylene glycol, and cyclohexane dimethanol, is mentioned. Moreover, you may carry out the copolymerization of the ingredients of three or more organic functions other than the two above-mentioned functional constituent, such as trimellitic acid and PENTA erythritol. Moreover, the polyester guided from oxy acid and those residues, such as p-OKISHI benzoic acid, The poly ether ester which consists of a residue of aromatic series ether dicarboxylic acid, such as poly lactone [, such as poly PIPARO lactone,], 1, and 2-bis(4 and 4-dicarboxy methylphenoxy) ethane, and the above-mentioned glycol ingredient, Furthermore, the copoly ester which combined the dicarboxylic acid, oxy acid, and the glycols etc. which were stated above can be mentioned. Furthermore, the block copolymerized polyester to which coupling of two or more sorts of low-molecular quantity

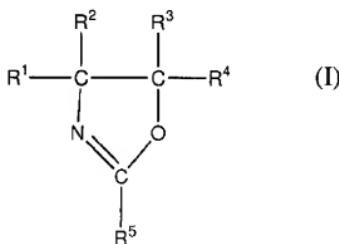
polyester was carried out using 2 functionality chain elongation agent can be mentioned.

[0012] Polyethylene terephthalate and poly butylene terephthalate are desirable in these polyester. Moreover, it was obtained from fabrication operation or after-use abandonment, for example, the abandonment PET of the form of a film, a sheet, a fiber, a bottle cast, etc. can also be used. The polymer (B-1) which has the carboxylic acid reactivity machine which can be used in this invention means the polymer which has carboxylic acid and the functional group which can react. Here, although an oxazoline machine and an epoxy group are mentioned, carboxylic acid and the functional group which can react are oxazoline machines preferably, for example, in order to fully demonstrate the effect of this invention. At least one sort of said functional group which it has in a polymer (B-1) may be two or more sorts.

[0013] When a polymer (B-1) has an oxazoline machine, it is a general formula (I).

[0014]

[Chemical formula 1]



[0015] the inside of a formula, R1, R2, R3, and R4 -- respectively -- independent -- hydrogen and halogen -- It is ARUKIRU, ARARUKIRU, a phenyl, or a substitution phenyl, and is R5. It is an un-annular organic group with an addition condensation nature unsaturated bond. The addition condensation nature oxazoline compound expressed (b-1), And it is the polymer

which has two or more oxazoline machines as a side chain which polymerizes at least one sort of other monomers (b-2) if needed.

[0016] As an example of said addition condensation nature oxazoline compound (b-1) For example, 2-vinyl 2-oxazoline, 5*****- 2-vinyl 2-oxazoline, 4 and 4*****- 2-vinyl 2-oxazoline, 4, and 4*****- 2-vinyl 5, 5-dihydro4H-1, 3-OKISAJIN, Although vinyl oxazoline, such as 4, 4, 6-bird *****- 2-vinyl 5, 6-dihydro4H-1, 3-OKISAJIN, 2-isopropenyl 2-oxazoline, 4, and 4*****- 2-isopropenyl 2-oxazoline, is mentioned, it is not limited to in particular these. Also in the monomer which has these oxazoline machine, since [for acquisition / that 2-isopropenyl 2-oxazoline is easy and] reactivity is good, it is desirable.

[0017] Although the amount in particular of the addition condensation nature oxazoline compound (b-1) used is not limited, it is desirable among an oxazoline machine content polymer that it is [0.5 weight % or more] less than 50 weight %. Less than 0.5weight % of the quantity of fabrication nature and the heat-resistant improvement effect is inadequate, and even if it uses it 50weight % or more, an effect does not change but is economically disadvantageous.

[0018] If a monomer (b-2) besides the above does not react with an oxazoline machine but are addition condensation nature oxazoline (b-1) and a copolymerizable monomer There is no restriction in particular and For example, methyl acrylate (meta), acrylic acid (meta) butyl, (Meta) acrylic ester [, such as acrylic acid 2-ethylhexyl,] (meta); (meta) -- unsaturated nitrile [, such as acrylonitrile,]; (meta) -- acryl amide -- Unsaturated amide, such as N-methylol(metha) acrylamide; Acetic acid vinyl, Vinyl ester, such as propionic acid vinyl; Methylvinyl ether, Vinyl ether, such as ethyl vinyl ether; Alpha olefin; VCM/PVC, such as ethylene and propylene, Halogen-containing [, such as a vinylidene chloride and fluoridation vinyl,] alpha and beta-unsaturated monomers; alpha, such as styrene and alpha-methylstyrene, and beta-unsaturated aromatic series monomers are mentioned, and one sort or two sorts or more of these mixtures can be used.

[0019] When a polymer (B-1) has an epoxy group, it is the polymer which has two or more epoxy groups as a side chain which polymerizes the same monomers (b-2) of other as at least one sort of above-mentioned the monomer (b-3) which has an epoxy group, and if needed. As

an example of the monomer (b-3) which has said epoxy group For example, the glycidyl ester of unsaturated organic acid, such as metaglycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, glycidyl ethacrylate, and itaconic acid glycidyl; although glycidylethers, such as allyl glycidyl ether, etc. are mentioned, it is not limited in particular. Also in these, metaglycidyl acrylate and glycidyl methacrylate are desirable.

[0020] A polymer (B-1), for example An addition condensation nature oxazoline compound (b-1) and/or an epoxy group content monomer (b-3), And the monomer ingredient which consists of at least one sort of other monomers (b-2) if needed can be conventionally manufactured by the well-known polymerizing method, for example, a solution polymerization method, the suspension polymerization method, the emulsification polymerizing method, a bulk polymerization method, etc. In measurement of GPC (gel permeation chromatography), the number average molecular weight of the polymer (B-1) which has the carboxylic acid reactivity machine used in this invention has the desirable range of 1000-20000, and especially its range of 1500-10000 is desirable. Since the molecular weight of the constituent of this invention with which a number average molecular weight is obtained by less than 1000 is not enough, even if there is a tendency for fabrication nature to worsen, and the heat-resistant improvement effect moreover also tends to decrease and it exceeds 20000, it is in the tendency which is inferior in the fabrication nature of the constituent of this invention obtained.

[0021] Although the supply form in particular of a polymer (B-1) is not restricted, the field of handling to a solid or an organic solvent solution is desirable, and especially a solid is desirable. [compound / (B-2) / which can be used in this invention / which has two or more oxazoline machines in a molecule] For example, 1, 3-FENIREMBISU (2-oxazoline), 1, 4-FENIREMBISU (2-oxazoline), 2 and 2-screw (2-oxazoline), 2, and 2-screw (4-*****- 2-oxazoline), 2 and 2-screw (4 and 4-*****- 2-oxazoline), 2, and 2-screw (4-ethyl 2-oxazoline), 2 and 2-screw (4 and 4-*****- 2-oxazoline), 2, and 2-screw (4-pro ***- 2-oxazoline), 2 and 2-screw (4-butyl 2-oxazoline), 2, and 2-screw (4-*****- 2-oxazoline), 2 and 2-screw (4-phenyl 2-oxazoline), 2, and 2-screw (4-cyclohexyl 2-oxazoline), 2 and 2-screw (4-benzoroux 2-oxazoline), 2, and 2-ethylene screw (2-oxazoline), 2 and 2-tetramethylene bis (2-oxazoline), 2, and 2-HEKISA methylene screw (2-oxazoline), 2, and 2-octa methylene screw (2-oxazoline), 2, and 2-ethylene screw (4-ethyl 2-oxazoline), Although screw oxazoline compounds, such as 2 and 2-tetra-ethylene screw (4-ethyl 2-oxazoline), 2, and 2-SHIKUROHE xylene screw (4-ethyl 2-oxazoline), are mentioned, 1 and 3-FENIREMBISU (2-oxazoline) is mentioned preferably.

[0022] The carboxylic anhydride (C) used in this invention has two anhydrides of aromatic series tetracarboxylic acid, especially pyromellitic acid 2 most desirable anhydride, for example. As other useful carboxylic anhydrides, for example 3, 3, 4, 4'-diphenyl tetracarboxylic acid, Tetracarboxylic acid, 3, 3 and 4, 4'-benzoFENON tetracarboxylic acid, (Pelli ****- 3, 4, 9, and 10) 2 and 2-bis(3, 4-dicarboxy phenyl) propane, bis(3, 4-dicarboxy phenyl) ether, Anhydrides, such as bis(3, 4-dicarboxy phenyl) Sour Hong, 1, 2 and 3, 4-cyclo butane tetracarboxylic acid and 2, 3 and 4, a 5-tetra-KARUBOKISHI hydronium franc, phthalic acid, and maleic acid, are mentioned.

[0023] A carboxylic anhydride (C) may be a polymer, for example, may be the copolymer of styrene and a maleic anhydride. [one form of the thermoplastic polyester resin constituent of this invention] The compound (B-2) which it has two or more oxazoline machines to a thermoplastic polyester resin (A) 100 weight part in the polymer (B-1) which has a carboxylic acid reactivity machine, and/or a molecule 0.1 - 10 weight part, A carboxylic anhydride (C) is the form which it comes to blend at a rate of 0.01 - 5 weight part. This form Resin (A), a polymer (B-1), and/or a compound (B-2), And [may be the form contained in the state of a mixture without an acid anhydride (C) reacting mutually, and] You may be in the state to which a part of each ingredient reacted, i.e., the form which a mixture and a reaction thing coexist and is contained, or each ingredient may be the form contained as a reaction thing which reacted completely.

[0024] [moreover, the form of another thermoplastic polyester resin constituent of this invention] The compound (B-2) 0.1 - 10 weight parts which have two or more oxazoline machines in the polymer (B-1) which has a thermoplastic polyester resin (A) 100 weight part and a carboxylic acid reactivity machine, and/or a molecule, And it is the form which carries out melting kneading of the carboxylic anhydride (C) 0.01 - the 5 weight parts. In this form, resin (A), a polymer (B-1), and/or a compound (B-2), And some acid anhydrides [at least] (C) react by melting kneading, and the resin constituent pass this specific reaction form is not only excellent in a mechanical property and endurance, but has especially the fabrication nature which was fully excellent preferably. Once pelletizing melting kneading of each of this ingredient using one axis or a biaxial extrusion machine, fabrication may be presented with it and fabrication may be immediately presented with it after melting kneading. Moreover, even if it carries out melting kneading processing of said each ingredient at once, each ingredient is kneaded separately, it may mix later, or each ingredient may be added in 2 steps or more, and

melting kneading may be carried out.

[0025] If there are few loadings of a polymer (B-1) and/or a compound (B-2) than 0.1 weight part, fabrication nature and the heat-resistant improvement effect will not be demonstrated, but if more than 10 weight parts, the problem of physical properties falling will occur. The loadings of a polymer (B-1) and/or a compound (B-2) are 0.1 - 7 weight part, and are 0.2 - 5 weight part more preferably. Moreover, if there are few loadings of a carboxylic anhydride (C) than 0.01 weight part, the forming disposition top effect will not be demonstrated, but if more than 5 weight parts, sufficient forming disposition top effect will not be acquired upwards, and it will have a bad influence on the physical properties of a cast. the loadings of a carboxylic anhydride (C) -- desirable -- 0.01 - 3 weight part -- more -- desirable -- 0.05 - 3 weight part -- it is 0.1 - 2 weight part further more preferably.

[0026] Under the present circumstances, the range of carboxyl group =0.1 in the oxazoline machine / polyester resin in the carboxylic acid reactivity machine in the polymer (B-1) which has a carboxylic acid reactivity machine, and/or a compound (B-2) - 3 (molar ratio) is desirable. Unless the physical properties of the polyester resin constituent obtained are spoiled in this invention, furthermore, materials (A), And/or (B-2), at the time of combination of (C) (B-1) at the time of fabrication Polyolefin, vinyl chloride resin, such as other additive agents, for example, polyethylene, polypropylene, and poly butylene, Polyvinyl acetal, polyvinyl alcohol, polystyrene, AS resin, Other thermoplastics, such as ABS resin, polyamide, polycarbonate, and thermoplastic elastomers, You may add bulking agents, such as paints, dye, a strengthening agent, calcium carbonate, and talc, a heat-resistant improvement agent, an oxidization degradation prevention agent, a plasticizer, a weatherproof improvement agent, lubricant, a release agent, a crystal-nucleus agent, a crystal catalyst, a fluid improvement agent, a spray for preventing static electricity, stabilizer, fire retardant, etc. receiving a polyester resin (A) 100 weight part preferably, although the amount of addition in particular is not limited -- 0 - 50 weight part -- it is 0 - 30 weight part more preferably.

[0027] Specifically although polyethylene, polypropylene, poly butylene, those copolymers, those mixtures, etc. are mentioned when polyolefin is included as the above-mentioned additive agent etc. Preferably, it is polyethylene, polypropylene, those copolymers, or those mixtures, and is polypropylene still more preferably. As for the desirable molecular weight of the above-mentioned polyolefin, within the limits of 5000-1 million is the thing of 10000-100000

within the limits still more preferably. the amount of addition of the above-mentioned polyolefin -- per above-mentioned polyester resin 100 weight part and the above-mentioned polyolefin -- 0.05 - 10 weight part -- more -- desirable -- 0.1 - 5 weight part -- it is within the limits of 0.2 - 2 weight part still more preferably.

[0028] Moreover, glass fiber, an aramid fiber, a carbon fiber, etc. are mentioned, also especially in inside, it is the technique well used depending on a use, for example, it is [blending a strengthening fiber as a strengthening agent has desirable glass fiber and] chopped glass fiber more preferably. Although not limited especially as an amount of addition of a strengthening fiber, in the case of glass fiber, 5 to 50 weight % is desirable to polyester resin, and 10 to 45% is still more desirable. Moreover, in the case of an aramid fiber and a carbon fiber, 2 to 50 weight % is desirable, and it is still more desirable. [of 5 to 45 weight %] If the length of a fiber is usually used length, there will be no restriction in particular, but it is 0.2-4mm still more preferably 0.1-5mm preferably.

[0029] Especially as the combination methods, such as other additive agents, it is not limited by the compound (B-2), the carboxylic anhydride (C), and necessity of having two or more oxazoline machines, into the polymer (B-1) which has polyester resin (A) and a carboxylic acid reactivity machine, and/or a molecule. [the thermoplastic polyester resin constituent of this invention] [blend the compound (B-2) and carboxylic anhydride (C) which have two or more oxazoline machines into the polymer (B-1) which has polyester resin (A) and a carboxylic acid reactivity machine, and/or a molecule, and] since As compared with the conventional thermoplastic polyester resin constituent, it has the outstanding fabrication nature. The end carboxyl group, end hydronium KISHIRU machine with which polyester resin (A) has this, The carboxylic acid reactivity machine in a polymer (B-1), the oxazoline machine in a compound (B-2), and the acid anhydride machine of a carboxylic anhydride (C) carry out a certain reaction or interaction, and it as a result For example, it is presumed since having long-chain branching etc. is the polymer which has the molecular structure which can contribute to the outstanding fabrication nature. On the other hand, if a process condition was not precisely controlled when epoxy compounds, such as screw phenol F type glycidyl ether, etc. were used, gelling was often caused. (Use) It is a very desirable mode to use it for the various forming methods as mentioned above, since the thermoplastic polyester resin constituent of this invention is excellent in fabrication nature, and to manufacture a forming object made from thermoplastic polyester resin. That is, the manufacture method of the thermoplastic polyester resin fabrication object of this invention is a method of manufacturing a forming object made

from thermoplastic polyester resin, and is characterized by fabricating using the thermoplastic polyester resin constituent of this invention.

[0030] As for said fabrication, it is desirable that it is at least one sort chosen from extrusion molding, injection molding, blow molding, foaming fabrication, and silk-thread-spun fabrication. [the thermoplastic polyester resin constituent of this invention] Since the fabrication nature is fully conventionally excellent compared with elegance, the cast where fabrication nature good for the draw down of resin not taking place in particular in the case of extrusion molding and blow molding was shown, and the uniform detailed foaming object was acquired on the occasion of foaming fabrication and which was excellent in mechanical physical properties and appearance by these forming methods is obtained. Moreover, in silk-thread-spun fabrication, a thread piece becomes difficult to happen.

[0031] Although the making machine in particular used by these fabrication is not limited, the usual injection molding machine, what is called an injection compression molding machine, a 2 axis screw extrusion machine, a 1 axis screw extrusion machine, a 2 axis screw extrusion machine with a vent, a 1 axis screw extrusion machine with a vent, etc. are used preferably, for example. In the case of extrusion molding, it can fabricate by the usual method with the extrusion machine usually used. That is, it is fabricated by fusing the constituent of this invention with an extrusion machine, and pushing it out more nearly continuously than D_i of desired form by a sheet, the film, etc.

[0032] In the case of injection molding, the injection molding machine usually used is used, and it can fabricate it by the usual method. That is, the constituent of this invention can be fused within an extrusion machine, the constituent by which melting was carried out into the metallic mold from the cylinder can be ejected, and the forming object by which the allocated type was carried out to desired form can be acquired. In the case of blow molding, the blow molding machine generally used for blow molding of thermoplastics is used, and it should just perform it by the usual method. Namely, the thermoplastic polyester resin constituent of this invention is plasticized with an extrusion machine etc. this -- annular D_i -- extrusion -- or it ejects and annular melting or the softened middle object parison is formed, on both sides of this, gas is blown into an inside at a metallic mold, it swells, cooling solidification is carried out, and it is fabricated as a hollow body. the gas blown into an inside -- air, and nitrogen and others -- although anything may be used, air is usually used from the field of economical

efficiency -- the blowing-in pressure -- 3-10kg/cm² It is desirable. Furthermore, it can also fabricate with special blow molding machines, such as a three-dimensions blow molding machine. Moreover, it is also possible to make the constituent of this invention into one or more layers, and to consider it as a multilayer blow-molding article combining the layer by other materials.

[0033] In foaming fabrication, the melting mixture can be mixed with a foaming agent under high pressure, and it can fabricate by, carrying out melting mixture of a constituent, a thickener, etc. of this invention which adjusted loadings within an extrusion machine for example, and pushing out the obtained mixture to the low-pressure areas in the atmosphere etc. When extrusion-molding machines, such as a single axis extrusion machine, a multiaxial extrusion machine, and a tandem extrusion machine, can be used and it uses these extrusion machines as an extrusion machine which can be used by foaming fabrication, for example, said melting mixture is pushed out by the low-pressure area from a cap.

[0034] The physical foaming agent which has the character to evaporate or expand by heating, as said foaming agent can be used. As an example of this foaming agent, for example Inactive gas; methane, such as carbon dioxide and nitrogen gas, Ethane, NORUMARU butane, iso butane, a NORUMARU pen tongue, an iso pen tongue, A neo pen tongue, norm RUHEKISAN, 2-MECHIRU pen tongue, 3-MECHIRU pen tongue, Saturated aliphatic hydrocarbon, such as 2 and 2-JIMECHIRU butane, 2, and 3-JIMECHIRU butane; MECHIRU cyclo propane, Aromatic hydrocarbon, such as saturation alicycle fellows hydrocarbon; benzene, such as cyclo pen tongue, ethyl cyclo butane, 1 and 1, and 2-bird MECHIRU cyclo propane; Trichloromonofluoromethane, Dichloro fluoro methane, monochloro difluoromethane, trichlorofluoroethane, Halogenated hydrocarbon, such as dichloro tetrafluoro ethane; ketone, such as ether; acetone, such as dimethyl ether and 2-ethoxy ethanol, methyl ethyl ketone, and ASECHIRU acetone, etc. is mentioned, and these are independent, or can mix and use two or more sorts.

[0035] In order that the amount of said foaming agent used may have the foaming magnification of a request of the forming object acquired, In order to be one or more copies preferably and to keep the dimensional stability of a forming object from more than 0.5 weight part falling to said melting mixture 100 weight part at the time of extrusion molding, it is more desirable that below 10 weight parts are desirable and it considers it as 7.5 weight parts to said

melting mixture 100 weight part.

[0036] Moreover, in order to make air bubbles fine on the occasion of foaming fabrication, it is desirable to add a foaming nucleating additive. As a foaming nucleating additive, talc, silica, kaolin, Clay, calcium carbonate, Fatty acid metal salt, such as inorganic matters, such as aluminum sulfate, barium stearate, and calcium stearate, An azodicarbonamide, azobisiso butyl dinitrile, AZOJI carbamic acid amide, benzene sulfonylhydrazide, etc. which are the organic compound generated by heating inorganic gas, such as carbon dioxide and nitrogen, are illustrated. As for a foaming nucleating additive, it is desirable to carry out 0.01-5 weight part addition to the resin constituent 100 weight part of this invention. Moreover, when carrying out foaming fabrication, in order to improve fabrication nature, a well-known reaction accelerator can also be used. For example, they are the metallic compounds of I, such as sodium carbonate, II, and III fellows, organic metallic compounds, such as aluminium stearate, etc. The amount of addition is a range with 0.01 - 5 weight part desirable to the resin constituent 100 weight part of this invention.

[0037] When obtaining polyester fiber by silk-thread-spun fabrication, the silk-thread-spun process condition of a usual state method can be adopted, but as a silk-thread-spun speed, it is a part for 1500-4000m/more preferably by 1500-5000m/by 1000-6000m/. Moreover, even if it rolls round the line of thread by which melting silk thread spun was carried out as it is, the 1st heated roll once takes over. Even if it extends between the 2nd heated roll and rolls round after heat fixation (what is called silk-thread-spun direct extension), once cooling below to the glass transition temperature of polymer on a silk-thread-spun line, you may roll round after through and heating extension in a non-contact hot tube.

[0038]

[Working example] Although this invention is explained concretely below, this invention is not limited to these work examples. (Molecular weight) The number average molecular weight of the polymer was measured by gel permeation chromatography (GPC). (Intrinsic viscosity (IV)) It measured at 25 degrees C using the mixed solvent of 6:4 (bulk density) of phenol and tetrachloro ethane.

[0039] (Evaluation of fabrication nature) Foaming fabrication nature: O Foaming magnification is 20 or more times. ** foaming magnification exceeds 10 times, and they are less than 20 times. x Foaming magnification is 10 or less times. Blow-molding nature: O A draw down does not occur but a thick uniform cast is obtained. The tear at the time of ** blowing in may take place. x The tear at the time of a draw down or blowing in takes place. Injection-molding nature: O Surface appearance is good. x There is a wave a little. Silk-thread-spun fabrication nature: O Good [be / no thread piece / and]. x A thread piece occurs frequently.

[0040] [Example 1 of reference] 665 copies of toluene was taught to the flask equipped with a churning machine, the reflux condenser, the nitrogen introduction pipe, the thermometer, and the dropping funnel, and it heated at 90 degrees C, pouring nitrogen gas gently. The mixture which consists of 512 copies of styrene, 128 copies of 2-isopropenyl 2-oxazoline, and par butyl O(made by Nippon Oil & Fats Co., Ltd.) 25 copy was dropped there over 2 hours. Furthermore, after completing a reaction for churning continuously [90 degrees C / for 6 hours], it cooled to room temperature and resin solution was obtained. Next, after moving the obtained resin solution to the rotary evaporator and distilling off toluene by a predetermined temperature and pressure, the residue was ground and the oxazoline machine content polymer (B-1a) was obtained. By the IR spectrum, when 1655cm⁻¹ had characteristic absorption, it checked that an oxazoline machine existed in a polymer (B-1a).

[0041] It was 6000 when the number average molecular weight of the obtained oxazoline machine content polymer (B-1a) was measured in GPC. [Example 2 of reference] Except having replaced said 2-isopropenyl 2-oxazoline with glycidyl methacrylate, it carried out like the example 1 of reference, and the epoxy group content polymer (B-1b) was obtained. By the IR spectrum, when 910cm⁻¹ had characteristic absorption, it checked that an epoxy group existed in a polymer (B-1b).

[0042] It was 6000 when the number average molecular weight of the obtained epoxy group content polymer (B-1b) was measured in GPC. [work examples 1-4 and comparative examples 1-5] -- thermoplastic polyester resin PET-1 (the Kanebo make --) Brand name : PERUBETTO PBK-1, an oxazoline machine content polymer (B-1a), An epoxy group content polymer (B-1b), 1, 3-FENIREN screw oxazoline (It may abbreviate to Ox compound hereafter) screw phenol F type glycidyl ether (It may abbreviate to Ep compound hereafter), pyromellitic acid 2 anhydride

At least one sort chosen from (abbreviating to PMDA hereafter) was supplied to the biaxial extrusion machine at a combination rate (weight part) shown in Table 1, after carrying out melting kneading, it cooled and the resin constituent pellet was prepared by the SUTARANDO cutter. Moreover, the result of having measured IV of the pellet obtained by carrying out melting kneading was shown in Table 1.

[0043] In work examples 1-4 and comparative examples 1-4 Using the obtained resin constituent pellet, [with a blow molding machine (Placo Make, S-45ND)] The Di (diameter [of 50mm] of dice, dice interval of 3mm) temperature of 270 degrees C, the tool temperature of 80 degrees C, and blowing-in pressure 5 kg/cm² Average 2.5mm in thickness, and the cylindrical hollow container of 500 cc of net weight were fabricated, and blow-molding nature was evaluated. The evaluation result was shown in Table 1.

[0044] Furthermore, in work examples 3-4 and comparative examples 1-4, the obtained resin constituent pellet was introduced into the injection molding machine (the Sumitomo Heavy Industries, Ltd. make, SG25-HIPRO MI1), it fabricated with the nozzle temperature of 280 degrees C, the barrel temperature of 280 degrees C, and 70% of a filling pressure, and injection-molding nature was evaluated. The evaluation result was shown in Table 1. In addition, a molecular weight is less than 1000, and the screw phenol F type glycidyl ether used by the comparative example 5 is manufactured without passing what is called through a polymerization reaction in a manufacture process, and does not correspond to the polymer (B-1) said to this invention.

[0045]

[Table 1]

		実施例				比較例				
		1	2	3	4	1	2	3	4	5
配 合 重 量 部	P E T - 1 B - 1 a B - 1 b O x 化合物 E p 化合物 P M D A	100 1 1 0.5	100 2 1 0.5	100 1 1 0.5						
I V (d 1 / g)		1.0	1.3	0.88	0.92	0.65	0.75	0.69	0.70	測定 不能
プロー成形性		○	○	○	○	×	△	×	×	—
射出成形性		—	—	○	○	×	○	×	×	—

[0046] [work examples 5-8 and comparative examples 6-10] -- thermoplastic polyester resin PET-1 (the Kanebo make --) Brand name : PERUBETTO PBK-1, an oxazoline machine content polymer (B-1a), An epoxy group content polymer (B-1b), 1, 3-FENIREN screw oxazoline (It may abbreviate to Ox compound hereafter) screw phenol F type glycidyl ether (It may abbreviate to Ep compound hereafter), pyromellitic acid 2 anhydride At least one sort chosen from (abbreviating to PMDA hereafter), And talc is mixed with a tumbler as a foaming nucleating additive at a combination rate (weight part) shown in Table 2. It supplied to the extrusion machine hopper, melting mixture was carried out, the foaming agent (iso pen tongue) of 4 weight parts was poured in into the melting mixture from the extrusion machine middle,

from the nozzle metallic mold, the shape of a rod was made to carry out extrusion foaming into the atmosphere, it cooled, and the foaming object was fabricated. The preset temperature of each part of an extrusion machine was adjusted within the limits of feed section:268-280 degree C, compression part:285-290 degree C, fusion zone:274-283 degree C, head part:280-290 degree C, and metallic mold:265-270 degree C. The foaming fabrication nature of the acquired forming object was evaluated. The evaluation result was shown in Table 2.

[0047] In addition, a molecular weight is less than 1000, and the screw phenol F type glycidyl ether used by the comparative example 10 is manufactured without passing what is called through a polymerization reaction in a manufacture process, and does not correspond to the polymer (B-1) said to this invention.

[0048]

[Table 2]

		実施例				比較例				
		5	6	7	8	6	7	8	9	10
配合 ／ 重量 部	PET-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	B-1 a	1	2			1		1		
	B-1 b			1						
	Ox化合物				1					
	Ep化合物									1
	PMDA	0.5	0.5	0.5	0.5				0.5	0.5
タルク	タルク	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	イソペンタン	4	4	4	4	4	4	4	4	4
発泡成形性		○	○	○	○	×	△	×	×	—

[0049] [Work examples 9-12 and comparative examples 11-15] Thermoplastic polyester resin PET-2 (PET pellet collected from PET film fabrication waste), An oxazoline machine content polymer (B-1a), an epoxy group content polymer (B-1b), 1, 3-FENIREN screw oxazoline (it may abbreviate to Ox compound hereafter), At least one sort chosen from a screw phenol F type epoxy resin (it may abbreviate to Ep compound hereafter) and pyromellitic acid 2 anhydride (it may abbreviate to PMDA hereafter) was supplied to the biaxial extrusion machine with a vent at a combination rate (weight part) shown in Table 3, and was fused at the barrel temperature of 280 degrees C. Melting silk thread spun was carried out by the usual state method using *** after melting extrusion, and it rolled round by a part for 5000m/in the nozzle temperature of 280 degrees C, and rolling-up speed. Moreover, *** in front of silk thread spun was taken out, the result of having measured the IV was shown in Table 3, and the evaluation result of silk-thread-spun nature was also further shown in Table 3.

[0050] In addition, a molecular weight is less than 1000, and the screw phenol F type glycidyl ether used by the comparative example 15 is manufactured without passing what is called through a polymerization reaction in a manufacture process, and does not correspond to the polymer (B-1) said to this invention.

[0051]

[Table 3]

		実施例				比較例				
		9	10	11	12	11	12	13	14	15
配 合 部	P E T - 2	100	100	100	100	100	100	100	100	100
／ 重 量	B - 1 a	1	2			1		1		
	B - 1 b			1		1		1		
	O x 化合物				1					
	E p 化合物								1	
	PMDA	0.3	0.3	0.3	0.3				0.5	0.5
I V (d l / g)		0.60	0.65	0.58	0.60	0.50	0.50	0.48	0.51	0.53
紡糸成形性		○	○	○	○	×	×	×	×	×

[0052]

[Effect of the Invention] According to this invention, the thermoplastic polyester resin constituent which it not only excels in a mechanical property and endurance, but has the fabrication nature which was fully excellent can be offered. Especially the thermoplastic polyester resin constituent of this invention has a high molecular weight and IV, and can also give intensity, such as toughness. Fabrication nature specifically good for the draw down of resin not taking place in the case of extrusion molding or blow molding is shown, and a uniform detailed foaming object is acquired in the case of foaming fabrication. Moreover, since stickiness and toughness are given to resin, it is hard to generate the tear of the cast in the case of blow molding etc. Moreover, in silk-thread-spun fabrication, the problem of a thread

piece becomes difficult to arise.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-98145

(P2001-98145A)

(43)公開日 平成13年4月10日(2001.4.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークト ⁸ (参考)
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	CFD	C 0 8 J 5/00	4 F 0 7 4
C 0 8 K 5/09		C 0 8 K 5/09	4 J 0 0 2
5/353		5/353	4 L 0 3 5
C 0 8 L 101/02		C 0 8 L 101/02	
	審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)		最終頁に統く
(21)出願番号	特願平11-279977	(71)出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22)出願日	平成11年9月30日(1999.9.30)	(72)発明者	中田 善知 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(74)代理人	100073461 弁理士 松本 武彦
			最終頁に統く

(54)【発明の名称】 热可塑性ポリエチル樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 機械的特性、耐久性に優れるだけでなく、十分に優れた成形性を有する熱可塑性ポリエチル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 本発明の熱可塑性ポリエチル樹脂組成物は、熱可塑性ポリエチル樹脂(A)100重量部に対して、0.1~10重量部のカルボン酸反応性基を有する重合体(B-1)および/または分子中に複数のオキサゾリン基を有する化合物(B-2)と、0.01~5重量部のカルボン酸無水物(C)とを配合してなることを特徴とする。また、本発明に係る別の熱可塑性ポリエチル樹脂組成物は、(A)100重量部、(B-1)および/または(B-2)0.1~10重量部、および、(C)0.01~5重量部を溶融混練してなる。また、本発明の熱可塑性ポリエチル樹脂成形体の製造方法は、熱可塑性ポリエチル樹脂を材料とする成形体を製造する方法であって、本発明の熱可塑性ポリエチル樹脂組成物を用いて成形を行うことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性ポリエステル樹脂を必須成分とする熱可塑性ポリエステル樹脂組成物において、熱可塑性ポリエステル樹脂（A）100重量部に対して、0.1～10重量部のカルボン酸反応性基を有する重合体（B-1）および／または分子中に複数のオキサゾリン基を有する化合物（B-2）と、0.01～5重量部のカルボン酸無水物（C）とを配合してなることを特徴とする、熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】熱可塑性ポリエステル樹脂（A）100重量部、カルボン酸反応性基を有する重合体（B-1）および／または分子中に複数のオキサゾリン基を有する化合物（B-2）0.1～10重量部、および、カルボン酸無水物（C）0.01～5重量部を溶融混練してなる、熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】前記重合体（B-1）中のカルボン酸反応性基がオキサゾリン基および／またはエボキシ基である、請求項1または2に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】前記重合体（B-1）の数平均分子量が1000～20000の範囲にある、請求項1から3までのいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項5】熱可塑性ポリエステル樹脂を材料とする成形体を製造する方法であって、請求項1から4までのいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を用いて成形を行うことを特徴とする、熱可塑性ポリエステル樹脂成形体の製造方法。

【請求項6】前記成形が、押出成形、射出成形、プローア成形、発泡成形、および、繊糸成形から選ばれる少なくとも1種である、請求項5に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂組成物とその使用方法に関する。さらに詳しくは、成形性に優れた熱可塑性ポリエステル樹脂組成物とその使用方法に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性ポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレートで代表されるポリアルキレンテレフタレートは、多くの優れた特性を有しているため、工業用繊維、フィルム、その他の成形体の素材としても広く用いられているが、より優れた機械的特性、耐熱性、耐水分解性、成形性が要求されている。特に、プローア成形や押出成形に供するには、一般にポリエスチル樹脂の溶融粘度が低すぎ、ドローダウンが激しく、所望の形状の成形品を得ることは至難である。また、废弃PETをリサイクル使用した際は、回収操作の間に溶融を繰り返すため、固有粘度（IV）が低下し、もはや繊糸成形にも適さ

ず、十分な強度と伸度を持った繊維を得ることができなかった。これらを改良するために、重合度を高める事、ポリエスチル中の末端カルボキシル基を減少させる事が有効であり、このような目的でポリエスチルを変性する方法としては、ポリエスチル樹脂の末端基と反応してポリマー鎖を延長することができる鎖延長剤を用いる方法がある。例えば、ビスオキサゾリン化合物を用いる方法（特開昭55-161823）や多官能性化合物を用いる方法（特公昭47-13860、特開平2-276820、特開平5-506056）などが検討されている。

【0003】しかし、これらの方法では、ポリエスチル樹脂に機械的特性、耐熱性、耐水分解性をある程度付与することはできるが、一方で、成形性については十分な性能を付与できない。例えば、前記のビスオキサゾリン化合物を用いる方法（特開昭55-161823）では、機械的特性、耐久性も十分とはいはず、さらに、各種成形法に適用するに十分な溶融粘度、IVを付与できない。また、前記の多官能性化合物を用いる方法

（特公昭47-13860、特開平2-276820、特開平5-506056）では、多官能エボキシ化合物や多官能イソシアネット等を用いた場合、やはり十分な融粘度、IVを付与できず、押出成形、射出成形、プローア成形に適用した場合には、分子量が十分でないために樹脂がドローダウンしてしまうという欠点があり、発泡成形に適用した場合には、樹脂粘度が低いために均一微細な発泡体が得られないという欠点があり、糸糸成形に適用した場合には、糸糸が切れるという欠点があった。また、溶融粘度を上げるため、それらの化合物の添加量を増やすと、組成物がゲル化し、著しく成形性が悪くなることが知られている。さらに、それら多官能性化合物の成形工程中に揮散し、金型汚染を起こし、成形品の外観を損なう等の問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明が解決しようとする課題は、機械的特性、耐久性に優れるだけでなく、十分に優れた成形性を有する熱可塑性ポリエスチル樹脂組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題を解決すべく試験した。その結果、熱可塑性ポリエスチル樹脂に、カルボン酸無水物と、さらに、特定の反応性基含有重合体および／または分子中に特定の基を有する化合物を配合することによって得られる組成物が、上記課題を解決することができ、各種成形方法に好適に適用できることを見出した。本発明はこのようにして完成された。

【0006】すなわち、本発明に係る熱可塑性ポリエスチル樹脂組成物は、熱可塑性ポリエスチル樹脂を必須成分とする熱可塑性ポリエスチル樹脂組成物において、熱

可塑性ポリエステル樹脂(A) 100重量部に対して、0.1～10重量部のカルボン酸反応性基を有する重合体(B-1)および/または分子中に複数のオキサゾリン基を有する化合物(B-2)と、0.01～5重量部のカルボン酸無水物(C)とを配合してなることを特徴とする。

【0007】また、本発明に係る別の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、熱可塑性ポリエステル樹脂(A) 100重量部、カルボン酸反応性基を有する重合体(B-1)および/または分子中に複数のオキサゾリン基を有する化合物(B-2) 0.1～10重量部、および、カルボン酸無水物(C) 0.01～5重量部を溶融混練してなる。

【0008】また、本発明に係る熱可塑性ポリエステル樹脂成形体の製造方法は、熱可塑性ポリエステル樹脂を材料とする成形体を製造する方法であって、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を用いて成形を行うことを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

(組成物) 本発明に係る熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、熱可塑性ポリエステル樹脂を必須成分とする熱可塑性ポリエステル樹脂組成物において、熱可塑性ポリエステル樹脂(A) 100重量部に対して、0.1～10重量部のカルボン酸反応性基を有する重合体(B-1)および/または分子中に複数のオキサゾリン基を有する化合物(B-2)と、0.01～5重量部のカルボン酸無水物(C)とを配合してなることを特徴とする。

【0010】また、本発明に係る他の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、熱可塑性ポリエステル樹脂(A) 100重量部、カルボン酸反応性基を有する重合体(B-1)および/または分子中に複数のオキサゾリン基を有する化合物(B-2) 0.1～10重量部、および、カルボン酸無水物(C) 0.01～5重量部を溶融混練してなる。

【0011】以下、これらの本発明に係る樹脂組成物についてまず説明する。本発明において使用される熱可塑性ポリエステル樹脂(A)としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ヒドロキシ安息香酸等の酸成分とエチレンジリコール、トリメチレンジリコール、デトラメチレンジリコール、ヘキサメチレンジリコール、シクロヘキサンジメタノール等のグリコール成分とからなるポリエステルが挙げられる。また、上記2官能成分のほかにトリメリット酸、ベンタエリスリトール等の3官能以上の成分を共重合しても良い。また、p-オキシ安息香酸などのオキシ酸およびそれらの残基から誘導されるポリエステル、オリビパラクタント等のホ

リラクトン、1,2-ビス(4,4-ジカルボキシメチルフェノキシ)エタン等の芳香族エーテルジカルボン酸の残基と前述のグリコール成分とからなるポリエーテルエステル、さらに以上述べた、ジカルボン酸、オキシ酸、グリコール類などを組み合わせたコポリエステル等を挙げる事ができる。さらに、2種以上の低分子量ポリエステルを2官能性錯延長剤を用いてカッティングさせたブロック共重合ポリエステルを挙げる事ができる。

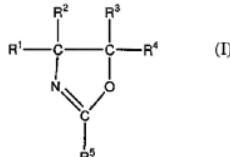
【0012】これらポリエステルの中でポリエチレン

10 レフタレート、ポリブチレンテレフタレートが好ましい。また、製造作業や使用後廃棄から得られた、例えばフィルム、シート、織維、ボトル成形品などの形態の廃棄P.E.Tを使用することもできる。本発明において使用できるカルボン酸反応性基を有する重合体(B-1)とは、カルボン酸と反応しうる官能基とは、例えば、オキサゾリン基、エボキシ基が挙げられるが、本発明の効果を十分に発揮させるためには、好ましくは、オキサゾリン基である。重合体(B-1)中に有する前記官能基は、1種でも2種以上であってもよい。

【0013】重合体(B-1)がオキサゾリン基を有する場合は、一般式(I)

【0014】

【化1】



【0015】(式中、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、アルキル、アラルキル、フェニルまたは置換フェニルであり、R⁵は付加重合性不飽和結合を持つ非環状有機基である。)で表される付加重合性オキサゾリン化合物(b-1)、および、必要に応じて少なくとも1種の他の単量体(b-2)を重合してなる、側鎖として複数個のオキサゾリン基を有する重合体である。

【0016】前記付加重合性オキサゾリン化合物(b-1)の具体例としては、たとえば、2-ビニル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、4,4-ジメチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、4,4-ジメチル-2-ビニル-5,5-ヒドロ-4H-1,3-オキサジン、4,4,6-トリメチル-2-ビニル-5,6-ヒドロ-4H-1,3-オキサジン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、4,4-ジメチル-2-イソプロペニル-2-オキサゾリン等のビニルオキサゾリンが挙げられるが、特にこれらに

限定されるものではない。これらオキサゾリン基を有する単量体の中でも、2-イソプロペニル-2-オキサゾリンが、入手が容易であり、また、反応性が良好であるため好ましい。

【0017】付加重合性オキサゾリン化合物 (b-1) の使用量は特に限定されるものではないが、オキサゾリン基含有重合体中、0.5重量%以上50重量%未満であることが望ましい。0.5重量%未満の量では、成形性および耐熱性向上効果が不十分であり、また、50重量%以上使用しても効果は変わらず、経済的に不利である。

【0018】前記他の単量体 (b-2) とは、オキサゾリン基と反応せず、付加重合性オキサゾリン (b-1) と共重合可能な単量体であれば、特に制限はなく、たとえば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸-2-エチルヘキシル等の(メタ) アクリル酸エステル類；(メタ) アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；(メタ) アクリラミド、N-メチロール(メタ) アクリラミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオノン酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；エチレン、プロピレン等の α -オレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等の含ハロゲン α 、 β -不飽和モノマー類；スチレン、 α -メチルスチレン等の α 、 β -不飽和芳香族モノマー類等が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。

【0019】重合体 (B-1) がエボキシ基を有する場合は、エボキシ基を有する単量体 (b-3) 、および、必要に応じて少なくとも1種の、前述と同様の他の単量体 (b-2) を重合してなる、側鎖として複数個のエボキシ基を有する重合体である。前記エボキシ基を有する単量体 (b-3) の具体例としては、たとえば、アクリル酸グリジル、メタクリル酸グリジル、エタクリル酸グリジル、イタコン酸グリジル等の不飽和有機酸のグリジルエステル類；アリルグリジルエーテル等のグリジルエーテル類等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これらの中でも、アクリル酸グリジル、メタクリル酸グリジルが好ましい。

【0020】重合体 (B-1) は、たとえば、付加重合性オキサゾリン化合物 (b-1) および/またはエボキシ基含有単量体 (b-3) 、および、必要に応じて少なくとも1種の他の単量体 (b-2) からなる単量体成分を、従来公知の重合法、たとえば、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、バルク重合法等により製造できる。本発明において使用されるカルボン酸反応性基を有する重合体 (B-1) の数平均分子量は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の測定において、1000～20000の範囲が好ましく、1500～10000の範囲が特に好ましい。数平均分子量が1000未

満では、得られる本発明の組成物の分子量が十分でないために成形性が悪くなる傾向があり、しかも、耐熱性向上効果も少なくなりがちであり、また、20000を越えて、得られる本発明の組成物の成形性が劣る傾向にある。

【0021】重合体 (B-1) の供給形態は特に制限されないが、取扱いの面から固形または有機溶剤溶液が好ましく、特に固形が好ましい。本発明において使用できる分子中に複数のオキサゾリン基を有する化合物 (B-2) とは、たとえば、1, 3-フェニレンビス (2-オキサゾリン) 、1, 4-フェニレンビス (2-オキサゾリン) 、2, 2-ビス (4-メチル-2-オキサゾリン) 、2, 2-ビス (4, 4-ジメチル-2-オキサゾリン) 、2, 2-ビス (4-エチル-2-オキサゾリン) 、2, 2-ビス (4, 4-ジエチル-2-オキサゾリン) 、2, 2-ビス (4-ブロピル-2-オキサゾリン) 、2, 2-ビス (4-ブチル-2-オキサゾリン) 、2, 2-ビス (4-ヘキシル-2-オキサゾリン) 、2, 2-ビス (4-フェニル-2-オキサゾリン) 、2, 2-ビス (4-シクロヘキシル-2-オキサゾリン) 、2, 2-ビス (4-ベンジル-2-オキサゾリン) 、2, 2-エチレンビス (2-オキサゾリン) 、2, 2-テトラメチレンビス (2-オキサゾリン) 、2, 2-ヘキサメチレンビス (2-オキサゾリン) 、2, 2-オクタメチレンビス (2-オキサゾリン) 、2, 2-エチレンビス (4-エチル-2-オキサゾリン) 、2, 2-テトラエチレンビス (4-エチル-2-オキサゾリン) 、2, 2-シクロヘキシレンビス (4-エチル-2-オキサゾリン) 等のビスオキサゾリン化合物が挙げられるが、好ましくは、1, 3-フェニレンビス (2-オキサゾリン) が挙げられる。

【0022】本発明において使用されるカルボン酸無水物 (C) は、たとえば、芳香族テトラカルボン酸の二無水物、特にピロメリット酸二無水物が最も好ましい。その他の有用なカルボン酸無水物としては、たとえば、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸、(ペリレン-3, 4, 9, 10) テトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントラカルボン酸、40 2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ブロバン、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) スルホン、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、および、2, 3, 4, 5-テトラカルボキシドフラン、フタル酸、マレイン酸等の無水物が挙げられる。

【0023】カルボン酸無水物 (C) は重合体であってもよく、たとえば、スチレンと無水マレイン酸の共重合体であってもよい。本発明の熱可塑性ポリエチル樹脂組成物の一つの形態は、熱可塑性ポリエチル樹脂 (A) 50 100重量部に対し、カルボン酸反応性基を有する重合

体(B-1)および/または分子中に複数のオキサゾリン基を有する化合物(B-2)が0、1~10重量部、カルボン酸無水物(C)が0、0.1~5重量部の割合で配合されてなる形態である。この形態は、樹脂(A)、重合体(B-1)および/または化合物(B-2)、および、酸無水物(C)が互いに反応せずに混合物の状態で含有してなる形態であってもよいし、各成分の一部が反応した状態、すなわち、混合物と反応物が併存して含有してなる形態であってもよいし、あるいは、各成分が完全に反応した反応物として含有してなる形態であってもよい。

【0024】また、本発明の別の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の形態は、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)100重量部、カルボン酸反応性基を有する重合体(B-1)および/または分子中に複数のオキサゾリン基を有する化合物(B-2)0、1~10重量部、および、カルボン酸無水物(C)0、0.1~5重量部を溶融混練してなる形態である。この形態においては、樹脂(A)、重合体(B-1)および/または化合物(B-2)、および、酸無水物(C)の少なくとも一部が溶融混練によって反応し、この特定の反応形態を経て得られる樹脂組成物は、機械的特性、耐久性に優れるだけでなく、十分に優れた成形性を特に好ましく有する。かかる各成分の溶融混練は、1輪または2輪押出機を使用して一旦ペレット化した後、成形に供してもよい。また、溶融混練後に直ちに成形に供してもよい。また、前記各成分を一度に溶融混練処理しても、あるいは、各成分を別々に混練して後から混合したり、各成分を2回以上に分けて添加し、溶融混練してもよい。

【0025】重合体(B-1)および/または化合物(B-2)の配合量が0、1重量部より少ないと、成形性、耐熱性の向上効果が発揮されず、10重量部より多いと、物性が低下する等の問題が発生する。重合体(B-1)および/または化合物(B-2)の配合量は、好ましくは、0、1~7重量部であり、より好ましくは、0、2~5重量部である。また、カルボン酸無水物(C)の配合量が0、0.1重量部より少ないと、成形性向上効果が発揮されず、5重量部より多いと、十分な成形性向上効果が得られない上に、成形品の物性に悪影響を与える。カルボン酸無水物(C)の配合量は、好ましくは、0、0.1~3重量部、より好ましくは、0、0.5~3重量部、さらにより好ましくは、0、1~2重量部である。

【0026】この際、カルボン酸反応性基を有する重合体(B-1)中のカルボン酸反応性基および/または化合物(B-2)中のオキサゾリン基/ポリエステル樹脂中のカルボキシル基=0.1~3(モル比)の範囲が好ましい。さらに本発明においては、得られるポリエステル樹脂組成物の物性を損なわない限りにおいて原料(A)、(B-1)および/または(B-2)、(C)

の配合時、成形時に、他の添加剤、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンなどのポリオレフィン類や塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ABS樹脂、ABS樹脂、ポリアミド、ポリカーボネット、熱可塑性エラストマー類などの他の熱可塑性樹脂、顔料、染料、強化剤、炭酸カルシウムやタルクなどの充填剤、耐熱性向上剤、酸化劣化防止剤、可塑剤、耐候性向上剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、品目促進剤、流動性改良剤、帯電防止剤、安定剤、難燃剤などを添加してもよい。添加量は特に規定されないが、好ましくは、ポリエチル樹脂(A)100重量部に対し、0~50重量部、より好ましくは、0~30重量部である。

【0027】上記の添加剤等として、ポリオレフィンを含む場合は、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンおよびそれらの共重合体、並びにこれらの混合物等が挙げられるが、好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン、それらの共重合体、またはそれらの混合物であり、さらに好ましくは、ポリブロピレンである。上記ポリオレフィンの好ましい分子量は、500~1000000の範囲内、さらに好ましくは10000~100000の範囲内のものである。上記ポリオレフィンの添加量は、上記ポリエステル樹脂100重量部当たり、上記ポリオレフィンが、0、0.5~10重量部、より好ましくは0、1~5重量部、さらに好ましくは0、2~2重量部の範囲内である。

【0028】また、強化剤として強化繊維を配合することは、用途によってはよく用いられる手法であり、例えば、ガラス繊維、アラミド繊維、カーボン繊維などが挙げられ、中でも特にガラス繊維が好ましく、より好ましくはショッピードガラス繊維である。強化繊維の添加量としては特に規定されないが、ポリエステル樹脂に対し、ガラス繊維の場合は5~50重量%が好ましく、1~4.5%がさらに好ましい。また、アラミド繊維、カーボン繊維の場合は2~50重量%が好ましく、5~45重量%がさらに好ましい。繊維の長さは、通常用いる長さであれば特に制限はないが、好ましくは0、1~5mm、さらに好ましくは0、2~4mmである。

【0029】ポリエステル樹脂(A)、カルボン酸反応性基を有する重合体(B-1)および/または分子中に複数のオキサゾリン基を有する化合物(B-2)、カルボン酸無水物(C)、および必要によりその他の添加剤等の配合方法としては、特に規定されない。本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、ポリエステル樹脂(A)、カルボン酸反応性基を有する重合体(B-1)および/または分子中に複数のオキサゾリン基を有する化合物(B-2)、カルボン酸無水物(C)を配合してなるので、従来の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物と比較して、優れた成形性を有している。これは、ポリエステル樹脂(A)の有する末端カルボキシル基、末端ヒド

ロキシル基、重合体(B-1)中のカルボン酸反応性基、化合物(B-2)中のオキサゾリン基、カルボン酸無水物(C)の酸無水物基が、何らかの反応あるいは相互作用をし、結果として、例えば、長鎖分岐を有するなど、優れた成形性に貢献できる分子構造を有する重合体となっているからと推定される。これに対し、ビスフェノールF型グリシジルエーテル等のエポキシ化合物等を用いた場合、成形条件を精密に制御しなければ、ゲル化を引き起こすことがしばしばあった。

(用途) 本発明の熱可塑性ポリエチル樹脂組成物は、上述のように、成形性に優れているので、各種成形方法に用いて、熱可塑性ポリエチル樹脂を材料とする成形体を製造することは、非常に好ましい態様である。すなわち、本発明の熱可塑性ポリエチル樹脂成形体の製造方法は、熱可塑性ポリエチル樹脂を材料とする成形体を製造する方法であって、本発明の熱可塑性ポリエチル樹脂組成物を用いて成形を行なうことを特徴とする。

【0030】前記成形は、押出成形、射出成形、プローア成形、発泡成形、および、紡糸成形から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。本発明の熱可塑性ポリエチル樹脂組成物は、その成形性が従来品に比べて十分に優れているので、特に、押出成形、プローア成形に樹脂のドローダウンが起らざり良好な成形性を示し、また、発泡成形の際には均一微細な発泡体が得られ、かつ、これらの成形方法により機械的性質、外観に優れた成形品が得られる。また、紡糸成形においては、糸切れが起りにくくなる。

【0031】これらの成形で用いる成形機は特に限定されないが、例えば、通常の射出成形機や、いわゆる射出圧縮成形機、二軸スクリュー押出機、一軸スクリュー押出機、ペント付き二軸スクリュー押出機、ペント付き一軸スクリュー押出機などが好ましく用いられる。押出成形の場合は、通常用いられる押出機により、通常の方法で成形できる。即ち、本発明の組成物を押出機で溶融し、所望の形状のダイより連続的に押し出すことで、シートやフィルム等に成形される。

【0032】射出成形の場合は、通常用いられる射出成形機を使用し、通常の方法で成形できる。即ち、押出機内で本発明の組成物を溶融し、シリンドラーにより金型内に溶融された組成物を射出し、所望の形状に賦形された成形体を得ることができる。プローア成形の場合は、一般的に熱可塑性樹脂のプローア成形に用いられるプローア成形機を使用し、通常の方法で行なえる。すなわち、本発明の熱可塑性ポリエチル樹脂組成物を押出機等で可塑化し、これを環状のダイにより押出あるいは射出して環状の溶融または軟化した中間体パリソンを形成し、これを金型にはさんで内部に気体を吹き込み、ふくらませて冷却固化し、中空体として成形される。内部に吹き込む気体については、空気、窒素その他の他でもよいが、経済性の面から空気が通常用いられ、その吹込圧は3~10k

g/cm²が好ましい。更には、3次元プローア成形機等の特殊プローア成形機で成形することもできる。また、本発明の組成物を1層以上とし、また、他の材料による層と組み合わせて多層プローア成形品とすることも可能である。

【0033】発泡成形の場合は、例えば、配合量を調整した本発明の組成物と増粘剤などを押出機内で溶融混合させ、その溶融混合物を高圧下で発泡剤と混合し、得られた混合物を大気中などの低圧域に押し出して成形を行うことができる。発泡成形で用いることができる押出機としては、例えば、単軸押出機、多軸押出機、タンデム押出機などの押出成形機を用いることができ、これらの押出機を用いる場合には、前記溶融混合物は、口金から低圧域に押し出される。

【0034】前記発泡剤としては、加熱によって気化しない揮発する性質を有する物理発泡剤などを用いることができる。この発泡剤の例としては、例えば、炭酸ガス、チッソガスなどの不活性ガス；メタン、エタン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルベンタン、イソペントタン、ネオベンタン、ノルマルヘキサン、2-メチルベンタン、3-メチルベンタン、2、2-ジメチルブタン、2、3-ジメチルブタンなどの飽和脂肪族炭化水素；メチルシクロロブタン、シクロベンタン、エチルシクロブタン、1、1、2-トリメチルシクロロブタンなどの飽和環族炭化水素；ベンゼンなどの芳香族炭化水素；トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、モノクロロジフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタンなどのハロゲン化炭化水素；ジメチルエーテル、2-エトキシエタノールなどのエーテル；アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトンなどのケトンなどが挙げられ、これらは単独で、又は、2種以上を混合して用いることができる。

【0035】前記発泡剤の使用量は、得られる成形体が所望の発泡倍率を有するようにするために、前記溶融混合物100重量部に対して、0、5重量部以上、好ましくは1部以上であり、また、押出成形時に成形体の寸法安定性が低下しないようにするには、前記溶融混合物100重量部に対して、10重量部以下が好ましく、7、5重量部とするのがより好ましい。

【0036】また、発泡成形に際し、気泡を細かくするために、発泡核剤を添加することが好ましい。発泡核剤としては、タルク、シリカ、カオリין、クレー、炭酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の無機物質、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩、二酸化炭素、窒素等の無機ガスを加熱することにより発生する有機化合物であるアゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチルニトリル、アゾジカルバミン酸アミド、ベンゼンスルホニルヒドラジド等が例示される。発泡核剤は、本発明の樹脂組成物100重量部に対して

0.01～5重量部添加するのが好ましい。また、発泡成形させる際、成形性を改良するために、公知の反応促進剤も用いることができる。例えば、炭酸ナトリウム等のI、II、III族の金属化合物や、ステアリン酸アルミニウム等の有機金属化合物等である。その添加量は、本発明の樹脂組成物100重量部に対し、0.01～5重量部が好ましい範囲である。

【0037】 紡糸成形によってポリエステル繊維を得る場合は、常法の紡糸成形条件を採用できるが、紡糸速度としては、1000～6000m/min、好ましくは、1500～5000m/min、より好ましくは、1500～4000m/minである。また、溶融紡糸された糸糸をそのまま巻き取っても、一旦第1ホットロールで引き取り、第2ホットロール間で延伸し、熟成固定後に巻き取っても（いわゆる紡糸直接延伸）、紡糸線上で一旦ホリマーラジカル温度以下に冷却した後、非接触ホットチューブに通し、加熱延伸後に巻き取ってもよい。

【0038】

【実施例】以下に本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。

（分子量）重合体の数平均分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定した。（固有粘度（IV））フェノールとテトラクロロエタンの6:4（重量比）の混合溶媒を用い、25°Cで測定した。

【0039】（成形性の評価）

発泡成形性：○ 発泡倍率が20倍以上。

△ 発泡倍率が10倍を超えて20倍未満。

× 発泡倍率が10倍以下。

プロー成形性：○ ドローダウンが起きず肉厚の均一な成形品が得られる。

△ 吹き込み時の破れが起こることがある。

× ドローダウンや吹き込み時の破れが起こる。

射出成形性：○ 表面外観良好。

× やや波打ちがある。

紡糸成形性：○ 糸切れがなく良好。

× 糸切れが頻発。

【0040】【参考例1】攪拌機、還流冷却器、窒素導入管、温度計および滴下ロートを備えたフラスコに、トルエン6.65部を仕込み、ゆるやかに窒素ガスを流しながら90°Cに加熱した。そこへ、スチレン1.2部、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン1.28部およびバーブチルO（日本油脂（株）製）2.5部からなる混合物を2時間にわたって滴下した。更に、90°Cで6時間攪拌を続けて反応を完結させた後、室温まで冷却して樹脂溶液を得た。次に得られた樹脂溶液をロータリーエバボレーターに移し、所定の温度および圧力でトルエンを留去した後、残留物を粉碎して、オキサゾリン基含有重合

体（B-1a）を得た。重合体（B-1a）中にオキサゾリン基が存在することは、IRスペクトルにより、1655cm⁻¹に特性吸収があることにより確認した。

【0041】得られたオキサゾリン基含有重合体（B-1a）の数平均分子量をGPCにて測定したところ、6000であった。

【参考例2】前記2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、グリシルメタクリレートに代えた以外は、参考例1と同様に行い、エボキシ基含有重合体（B-1b）を得た。

10 10 重合体（B-1b）中にエボキシ基が存在することは、IRスペクトルにより、910cm⁻¹に特性吸収があることにより確認した。

【0042】得られたエボキシ基含有重合体（B-1b）の数平均分子量をGPCにて測定したところ、6000であった。

【実施例1～4、比較例1～5】熱可塑性ポリエステル樹脂PET-1（錠紡製、商品名：ペルベットPBK-1）、オキサゾリン基含有重合体（B-1a）、エボキシ基含有重合体（B-1b）、1,3-フェニレンビス

20 オキサゾリン（以下、Ox化合物と略すことがある）、ビスフェノールF型グリシルエーテル（以下、Ep化合物と略すことがある）、ビロメリット酸2無水物（以下、PMDAと略すことがある）の中から選ばれる少なくとも1種を、表1に示す配合割合（重量部）で2軸押出機に投入し、溶融混練した後、冷却し、スラランドカッターにより樹脂組成物ベレットを調製した。また、溶融混練して得られたベレットのIVを測定した結果を表1に示した。

【0043】実施例1～4および比較例1～4において30 は、得られた樹脂組成物ベレットを用い、プロー成形機（株式会社プロコー製、S-45ND）で、ダイ（ダイ径5.0mm、ダイス間隔3mm）温度270°C、金型温度80°C、押出圧5kg/cm²で、平均厚み2.5mm、内容量500ccの円筒状中空容器を成形し、プロー成形性を評価した。評価結果を表1に示した。

【0044】さらに、実施例3～4および比較例1～4においては、得られた樹脂組成物ベレットを射出成形機（住友重機械工業社製、SG25-HIPRO MI 1）に導入し、ノズル温度280°C、バレル温度280°C、充填圧70%で成形し、射出成形性を評価した。評価結果を表1に示した。なお、比較例5で用いたビスフェノールF型グリシルエーテルは、分子量が1000未満であり、製造過程でいわゆる重合反応を経ずに製造され、本発明にいう重合体（B-1）には該当しないものである。

【0045】

【表1】

13

14

	実施例	比較例							
		1	2	3	4	5			
配 合 部	P E T - 1 B - 1 a B - 1 b O x 化合物 E p 化合物 PMDA	100 1 2 1 1 0.5	100 2 1 1 0.5	100 1 1 1 0.5	100 1 1 1 0.5	100 1 0.5 0.5			
I V (d l / g)	1.0	1.3	0.88	0.92	0.65	0.75	0.69	0.70	測定 不能
プロ-成形性	○	○	○	○	×	△	×	×	—
射出成形性	—	—	○	○	×	○	×	×	—

【0046】〔実施例5～8、比較例6～10〕熱可塑性ポリエスチル樹脂PET-1（鍛鉄製、商品名：ベルベットPBK-1）、オキサゾリン基含有重合体（B-1a）、エポキシ基含有重合体（B-1b）、1,3-フェニレンビスオキサゾリン（以下、Ox化合物と略すことがある）、ビスフェノールF型グリシジルエーテル（以下、Ep化合物と略すことがある）、ビロメリット酸2無水物（以下、PMDAと略すことがある）の中から選ばれる少なくとも1種、および、発泡核剤としてタルクを、表2に示す配合割合（重量部）でタンブラーにて混合し、押出機ホッパーに投入して溶融混合し、4重量部の発泡剤（イソペンタン）を押出機途中より溶融混合物中に注入し、ノズル金型よりロッド状に大気中に押*

*出発泡させ、冷却して発泡体を成形した。押出機の各部の設定温度は、供給部：268～280°C、圧縮部：285～290°C、溶融部：274～283°C、ヘッド部：280～290°C、金型：265～270°Cの範囲内で調整した。得られた成形体の発泡成形性を評価した。評価結果を表2に示した。

【0047】なお、比較例10で用いたビスフェノールF型グリシジルエーテルは、分子量が1000未満であり、製造過程でいわゆる重合反応を経ずに製造され、本発明にいう重合体（B-1）には該当しないものである。

【0048】

【表2】

		実施例				比較例				
		5	6	7	8	6	7	8	9	10
配 合 部	P E T - 1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
／	B - 1 a	1	2			1		1		
／	B - 1 b			1						
重 量	O x 化合物				1					
部	E p 化合物									1
	P M D A	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5
	タルク	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	珪ケン	4	4	4	4	4	4	4	4	4
発泡成形性		○	○	○	○	×	△	×	×	—

【0049】[実施例9～12、比較例1～15]熱可塑性ポリエスチル樹脂P E T - 2 (P E T フィルム成形層から回収したP E T ベレット)、オキサゾリン基含有重合体(B - 1 a)、エポキシ基含有重合体(B - 1 b)、1, 3-フェニレンビスオキサゾリン(以下、O x 化合物と略すことがある)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(以下、E p 化合物と略すことがある)、ピロメリット酸2無水物(以下、P M D Aと略すことがある)の中から選ばれる少なくとも1種を、表3に示す配合割合(重量部)でペント付き2軸押出機に投入し、バレル温度280°Cで溶融した。溶融押出し後の融液を*

*用いて常法により溶融紡糸し、ノズル温度280°C、巻き取り速度5000m/分で巻き取った。また、紡糸前の融液を取り出し、そのIVを測定した結果を表3に示し、さらに、紡糸性的評価結果も表3に示した。

【0050】なお、比較例15で用いたビスフェノールF型グリジンジルエーテルは、分子量が1000未満であり、製造過程でいわゆる重合反応を経ずに製造され、本発明にいう重合体(B - 1)には該当しないものである。

【0051】

【表3】

		実施例				比較例				
		9	10	11	12	11	12	13	14	15
配 合 部	P E T - 2	100	100	100	100	100	100	100	100	100
／	B - 1 a	1	2			1				
／	B - 1 b			1				1		
重 量	O x 化合物				1					
部	E p 化合物									1
	P M D A	0.3	0.3	0.3	0.3				0.5	0.5
IV	(d I/g)	0.60	0.65	0.58	0.60	0.50	0.50	0.48	0.51	0.53
紡糸成形性		○	○	○	○	×	×	×	×	×

【0052】

【発明の効果】本発明によれば、機械的特性、耐久性に優れ、熱可塑性ポリエスチル樹脂組成物を提供することができる。特

※優れるだけでなく、十分に優れた成形性を有する熱可塑

に、本発明の熱可塑性ポリエスチル樹脂組成物は高い分子量、IVを有し、韌性等の強度も付与できる。具体的には、押出成形やプロー成形の際に樹脂のドローダウンが起こらずに良好な成形性を示し、発泡成形の際には均

一緻細な発泡体が得られる。また、樹脂に枯りや韌性が付与されているために、プロー成形の際に成形品の破れ等が発生しにくい。また、紡糸成形においては、糸切れの問題が起りにくくなる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.?	識別記号	F I	マーク(参考)
D 0 1 F 6/92	3 0 8	D 0 1 F 6/92	3 0 8 Z
// C 0 8 J 9/12	C F D	C 0 8 J 9/12	C F D

Fターム(参考) 4F071 AA04 AA33 AA37 AA43 AA81
 AC09 AC19 AF13 AF57 AI04
 BA01 BB05 BB06 B001 BC07
 4F074 AA15 AA48 AA65 AA97 AA98
 AB01 AD09 AD19 BA31 BA39
 BC12 CA22 DA02
 4J002 BB042 BB142 BC042 BC092
 BD052 BD102 BD132 BE042
 BF012 BG042 BG052 BG062
 BG102 BG122 BH013 CD192
 CF031 CF041 CF051 CF061
 CF071 CF181 CF191 EL137
 EL147 EU226 FD0010 FD020
 FD070 FD080 FD090 FD100
 FD130 FD160 FD170 FD202
 FD203 FD206 FD207
 4L035 BB33 HH01 JJ14 JJ15 JJ21